

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-269627

(43)Date of publication of application : 27.09.1994

(51)Int.Cl.

B01D 53/18
 B01D 53/34
 B01D 53/34
 B01J 10/00
 B01J 19/30
 // B01J 19/00

(21)Application number : 05-059843

(71)Applicant : KANSAI ELECTRIC POWER CO
 INC:THE
 MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 19.03.1993

(72)Inventor : FUJII MASUMI
 HOTTA ZENJI
 SUDA TAIICHIROU
 KITAMURA KOICHI
 JINNO YUKIHIRO
 MIMURA TOMIO
 SHIMOJO SHIGERU
 MITSUOKA SHIGEAKI
 SETO TORU
 KARASAKI CHIKANORI
 IJIMA MASAKI

(54) GAS/LIQUID CONTACT DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase gas/liquid contact efficiency significantly by making the gas/liquid contact surface, with an absorbed liquid, of a packing as a tubular form, lyophilic, then making the contact surface circular or polygonal like hexagon or more sided forms, and enlarging a gas/liquid contact area.

CONSTITUTION: The gas/liquid device is of a tubular structure with packing to be packed having a cross section of various shape. The tubular part has a straight line shape and gas/liquid contact surface are arranged in such a manner that the surface is oriented in parallel with the flow of a gas. Further, a liquid is supplied from above the packing, and is allowed to flow down along the surface of the packing. The gas is supplied from the bottom so that the gas comes in contact with the liquid. The gas/ liquid contact surface of the packing as a tubular structure is made of or treated with a material which is easily moistened by an absorbed liquid. Thus the surface is lyophilic and the tubular structure is circular or polygonal like hexagon or more sided form. Consequently, the absorbed liquid, distributed uniformly over the entire gas/liquid contact surface, flows down on the surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 31.10.2000

[Kind of final disposal of application other than

BEST AVAILABLE COPY

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-269627

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/18	Z A B F			
53/34	Z A B			
	1 3 5 Z			
B 0 1 J 10/00	1 0 2	9151-4G		
19/30	Z A B	9151-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-59843

(22)出願日 平成5年(1993)3月19日

(71)出願人 000156938

関西電力株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号

(71)出願人 000006208

三菱重工株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 藤井 真澄

大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号

関西電力株式会社内

(72)発明者 堀田 善次

大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号

関西電力株式会社内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 気液接触装置

(57)【要約】

【目的】 気液接触装置に関する。

【構成】 気液接触装置内に充填される充填物の断面が各種形状の管状構造体であり、その管状部は直線を示し、その気液接触面を気体の流れに対して平行になるように多数個配置し、その充填物の上方から液体を供給し、供給された液体を充填物表面に添って流下させると共に、下部から気体を供給して気体と液体とを接触させる気液接触装置において、①前記充填物気液接触面が吸収液との親液性を有するものとし、該管状構造体の形状が円形、六角形以上の多角形である気液接触装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気液接触装置内に充填される充填物の断面が各種形状の管状構造体であり、その管状部は直線を示し、その気液接触面を気体の流れに対して平行になるように多数個配置し、その充填物の上方から液体を供給し、供給された液体を充填物表面に添って流下させると共に、下部から気体を供給して気体と液体とを接触させる気液接触装置において、前記充填物気液接触面が吸収液との親液性を有するものとし、該管状構造体の形状が、円形、六角形以上の多角形であることを特徴とする気液接触装置。

【請求項2】 管状構造体の代わりに、充填物を多数の平行板がスペーサによって支持される構造物とし、該平行板間隔と該スペーサの設置間隔との比を3〜7にすることを特徴とする請求項1記載の気液接触装置。

【請求項3】 気体が燃焼排ガスであり、液体がCO₂吸収液であることを特徴とする請求項1または2記載の気液接触装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は気液接触装置に関し、特に燃焼排ガス中に含まれる炭酸ガスを除去するに適する同装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近時、地球温暖化問題が提起され、わけでもCO₂の寄与度が大きく、その排出量の低減が世界



..... (1)

【0005】このモノエタノールアミンなどアミン類は水との溶解性が非常によく自由な濃度で均一水溶液を形成するが、通常、20〜30%程度で使用される。さらに(1)式からも分かるようにモノエタノールアミンとCO₂は当モル的に反応する。このことから、モノエタノールアミンのCO₂吸収容量はかなり大きく、温度にもよるが50℃程度であれば0.50CO₂/モノエタノールアミン(モル比)に達する。

【0006】従って、これら吸収剤を用いるCO₂吸収装置ではモノエタノールアミン水溶液とCO₂ガスの接触面積ができるだけ大きくとれるような充填物を装置内に充填し、上部から吸収液を供給し下部からCO₂を含むガスを供給して、充填物上を吸収液が流下する間にCO₂ガスと接触させCO₂を吸収する方法が採られてきた。従来これら充填物としては代表的にはラシヒリング(Raschig ring)、レッシングリング(Lessing ring)、ペールサドル(Berl Saddle)と呼ばれるような磁器製品が用いられるのが一般的である。

【0007】しかしながら、これらCO₂ガス吸収装置には事業用ボイラのような大容量排ガスを取扱うには圧力損失が大きく、プロウ動力が増加して所要電力量が増加するため不経済である欠点がある。

的な課題となってきた。大気中に排出されるCO₂の大部分は化石燃料の燃焼に起因するところが大きく、これら燃焼排ガス中のCO₂を除去する排出量の低減が重要である。しかし、重質油、石炭、天然ガスなどを燃焼させる事業用や自家発電用ボイラなどにおいて、排ガス中のNO_xやSO_xを除去する技術は実用化されているが、公害防止としてCO₂を除去する排煙処理装置は実用化されていなかった。

【0003】一方、排煙中のCO₂を原料として回収し、炭酸ガス含有飲料やさらには2次回収の終了した油層内へCO₂を圧入し、残原油を回収する、いわゆるEOR(Euanced Oil Recovery)プラント原料として用いる方法が発表されている。(文献名:「Process to recover CO₂ from flue gas gets first large-scale tryout in Texas」Oil & Journal, Feb. 14, 1983)

【0004】これらのCO₂の回収としては、アミン系化合物、炭酸カリウムのようなアルカリ性水溶液中のCO₂を化学的に吸収させる方法、メタノール、ポリエチレングリコール、メチルエーテル、プロピレンカーボネイトなどを溶剤として物理的に吸収させる方法など各種手段が採られ得るが、代表的な方法は吸収剤としてモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン系化合物の水溶液を用いる吸収方法である。モノエタノールアミンを化学吸収剤として用いた場合のCO₂ガスの吸収反応式は下記(1)式の通りである。

【0008】これに対し、本発明者らは従来のラシヒリングなどの充填物を用いた気液接触装置の欠点を解消した炭酸ガス吸収装置を提供するため、断面が各種形状の管状構造体で該構造体の管状部は直線状を示す充填物を該吸収装置に充填し、該充填物の気液接触面をガス流れに対して平行になるように多数配置してなることを特徴とする炭酸ガス吸収装置を提案した(特願平3-33089号)。また、上記複数段の充填物の各間に前記上方から流下させる液体を受け、分散させて下方に流下させる分散板を設けたことを特徴とする気液接触装置、さらに、前記気液接触面がJIS B0601に規定する中心平均粗さが50μm以上である粗面部を有することを特徴とする気液接触装置を提案した。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】前記提案における炭酸ガス吸収装置は、管状部が直線状を示す各種形状の管状構造体を充填物として充填し、かつ直線状管状部をガス流れに平行になるようにしているので無駄な圧力損失がなく、従ってガス供給動力エネルギーが節約できると共に装置を小型にすることができるものである。

【0010】このような、管状構造体をガス-液接触装置として有効に作用させるためには、管状構造体の上部

から供給される吸収液を該管状構造体の多数からなる管状孔にできるだけ均一に供給すること、また供給された吸収液は該管状孔内のガス並流面を可及的全面にわたって均一に濡らしながら流下することが必要である。このためには、吸収液流量を増加して十分に供給すればガス吸収面からは目的を達するのであるが、前述のようなアミン系化合物やメタノールなどを吸収液とする実用的なCO₂吸収法では吸収液流量をできるだけ少量として吸収液中のCO₂濃度を高めて、該吸収液からCO₂を回収し吸収液を再生する工程におけるスチームや動力などの再生エネルギーを節約するのがプロセス成立上の要件である。

【0011】この吸収液流量は通常ガス流量当りの比（以下、L/Gと呼ぶ）で示されるが、例えば本出願人が先に提案した燃焼排ガス中の二酸化炭素と硫黄酸化物を除去する方法（特願平3-20304号）の実施例では、硫黄酸化物吸収装置においてはL/Gが25.6であるのに対し、二酸化炭素吸収装置においてはL/Gが2.0と前者の約1/10以下である。

【0012】このように、特に二酸化炭素吸収装置においては可及的少流量の吸収液を管状構造体の多数の管状孔に均一に供給し、さらに管状孔内のできるだけ全面にわたって均一に濡らしながら流下すると云う難しい条件を達成しなければならない。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題に鑑み、小流量の吸収液による管状構造体の効果的ガス吸収装置につき、種々実験を重ね鋭意検討した結果、以下の2条件を満たすことが特に有効であるとの知見を得て、本発明を完成させることができた。

(1) 管状構造体表面は吸収液との親液性を有するものであること。

(2) 該表面での吸収液流下時において、液が偏りない管状形状を有すること。

【0014】すなわち、本発明は

(1) 気液接触装置内に充填される充填物の断面が各種形状の管状構造体であり、その管状部は直線を示し、その気液接触面を気体の流れに対して平行になるように多数個配置し、その充填物の上方から液体を供給し、供給された液体を充填物表面に添って流下させると共に、下部から気体を供給して気体と液体とを接触させる気液接触装置において、前記充填物気液接触面が吸収液との親液性を有するものとし、該管状構造体の形状が、円形、六角形以上の多角形であることを特徴とする気液接触装置。

(2) 管状構造体の代わりに、充填物を多数の平行板がスペーサによって支持される構造体とし、該平行板間隔と該スペーサの設置間隔との比を3~7にすることを特徴とする上記(1)記載の気液接触装置。

(3) 気体が燃焼排ガスであり、液体がCO₂吸収液で

あることを特徴とする上記(1)または(2)記載の気液接触装置。

である。

【0015】

【作用】すなわち、本発明の特徴の一つは管状構造体または平行板状構造体の表面が吸収液によって濡れやすい材質または処理がなされていて、親液性を有していることである。

【0016】本発明の構造体材質は先願特願平3-33089号にても提案したように、磁器、金属、シリカ繊維などセラミックファイバ並びにポリエチレンのようなプラスチックなど吸収液によって腐食、膨潤など影響を受けないものならいずれでもよい。このうち、磁器やセラミックファイバなどは材質上吸収液に濡れやすい性質を有しているが、金属やプラスチックについては通常は破水性を有するものが多く、そのまゝでは吸収液に濡れ難い。このような場合には脱脂などの通常の手段のほか、表面の材質、形状を変える必要があり、有効手段としては次のとおりの手段がある。

【0017】(1) 表面に微少な凹凸を形成させる手段。

サンドブラストなど機械的方法、ステンレス板の酸洗など化学的方法、多孔板や金網などの採用。

(2) 表面の改質手段。

金属面の電解処理やアルカリ処理による金属酸化物による表面被膜、その他、親水性のポリマーや塗料の塗布。

【0018】本発明の特徴のもう一つは充填物の形状である。一般的に、充填物の形状としては先願特願平3-33089号にて提案したごとく、格子状、六角形、矩形、三角形、U字形などのガス平行流を形成するものがあるが、その表面で吸収液は100μm程度の薄膜となって流下しようとしても、全面にわたって均一に流下するにはその充填物の形状面には制限がある。すなわち、上記の形状群では表面がある角度をもった面で形成され、交差部が矩形では90°、三角形では60°などを示す。ところが、充填物の表面を流下する吸収液はその間に次第にこの角度をもった交差部に集中して流れるようになり、管状表面の吸収液は次第に少なくなって、形成されていた薄膜が破れて吸収液の流れない部分を生じる現象があり、ガス-液接触に有効に作用しない乾いた面が発生しやすことがある。

【0019】そこで、本発明においては交差部の影響を取り除くため、また影響を小さくするため、充填物の水平断面が円形または六角形以上の多角形とし、平行板状にするものであり、後者の平行板の間にスペーサを挿入して結果的に充填物の水平断面形状が矩形状になる時にはその矩形の長辺の長さ：短辺の長さの比を大きく採るようにするものである。

【0020】

【実施例】

実験例1

図1のCO₂吸収試験装置を用い、本発明の管状充填物の一本を吸収管とし、この吸収管の表面処理条件のCO₂吸収性能に及ぼす影響を求めた。

【0021】(1)試験装置と方法

○吸収管：高さ1m×内径15mmφ

○吸収管材質 (A) SUS管+金網40メッシュ内張

(B) SUS管+塩酸処理

(C) SUS管+サンドブラスト処理

(D) SUS管(無処理)比較例

○吸収液：モノエタノールアミン30wt%水溶液

○吸収ガス：CO₂：10vol%、N₂：残の合成ガス

【0022】(2)実験結果

実験結果を下記表1に示す。

【0023】

【表1】

表 1

実験 番号	吸収管	液量 (リットル/h)	ガス量 (m ³ /h)	CO ₂ 濃度 (%)		CO ₂ 吸収率 (%)	液ホールド量 (ml)
				入	出		
1-1	A	2	2	9.7	7.6	23.4	23
1-2	A	4	2	9.7	7.3	26.8	27
1-3	A	6	2	9.7	7.2	27.8	32
2-1	B	2	2	9.6	8.6	11.4	7.1
2-2	B	4	2	9.6	7.9	18.2	9.7
2-3	B	6	2	9.6	7.4	22.9	11.4
3-1	C	2	2	9.6	8.4	12.5	7.3
3-2	C	4	2	9.6	7.7	19.8	10.2
3-3	C	6	2	9.6	7.4	22.9	11.2
4-1	D	2	2	9.6	9.1	5.7	5.6
4-2	D	4	2	9.6	8.7	10.3	8.4
4-3	D	6	2	9.6	8.7	10.3	10.9

$$\text{CO}_2\text{吸収率}(\%) = \frac{\text{入口CO}_2(\%) - \text{出口CO}_2(\%)}{\text{入口CO}_2(\%)}$$

【0024】液ホールド量は吸収液供給時と停止時における液タンクのレベル差から求めた液量から吸収液供給ライン液量を差し引いて求めた。

【0025】表1の結果に示すように、CO₂吸収率は吸収管A>C≧B>Dの順となった。表面に微少な凹凸処理を行った場合はいずれも、単なる脱脂処理のみの比較例よりCO₂吸収率が高かった。また、CO₂吸収率の順とガス吸収液ホールド量の順は一致しており、液の広がりや濡れやすさの順を示していると考えられる。

【0026】このような、金属表面の処理は表面の親水性を増すものであればよく、ステンレス表面の電解処理

によるクロム酸化被膜、SS-41材の熱アルカリ処理によるFe₃O₄被膜、その他、親水性のポリマーや塗料の塗布が有効であった。

【0027】実験例2

40 吸収管形状と吸収液の濡れの関係調べるため、浸辺長を同一とした円管、正三角管、正方管を透明アクリル樹脂で製作し(内側を粗面加工して材質の濡れやすさを同一とした)、図1のCO₂吸収試験装置によって吸収試験を行った。下記表2に結果を示す。

【0028】

【表2】

表 2

(吸収管) Eは円管 (15.3mm ϕ)、Fは正三角管 (16.0mm Δ)、Gは正方管 (12mm \square)、Hは六角管 (8mm \bigcirc)、浸辺長はいずれも48mm

実験 番号	吸収管	液量 (l/h)	ガス量 (m ³ /h)	CO ₂ 濃度 (%)		CO ₂ 吸収率 (%)	液-ガス比 (ml)
				入 口	出 口		
5-1	E	2	1	9.7	5.8	42.7	7.6
5-2	E	4	1	9.7	5.7	43.7	10.9
5-3	E	6	1	9.7	5.6	44.8	12.7
6-1	F	2	1	9.7	8.8	10.2	5.6
6-2	F	4	1	9.7	8.7	11.3	7.6
6-3	F	6	1	9.7	8.6	12.4	8.9
7-1	G	2	1	9.7	8.0	19.0	6.1
7-2	G	4	1	9.7	7.7	22.3	8.1
7-3	G	6	1	9.7	7.6	23.4	10.2
8-1	H	2	1	9.7	6.0	38.1	7.5
8-2	H	4	1	9.7	5.8	40.2	10.5
8-3	H	6	1	9.7	5.7	41.2	11.9

【0029】CO₂ 吸収率の順は円管<六角管<正方管<正三角管であった。これは吸収液ホールド量との順と一致した。

【0030】この実験例ではアクリル製であり、内部観察が可能である。観察によると、いずれも吸収液入口部では均一に濡れているが、円管および六角管ではそのまゝ吸収液出口部までほぼ100%濡れた状態で流下した。一方、正方管、正三角管では液は角に集中して糸を引いて流下する傾向があり、濡れ率は20%程度と認められた。

【0031】この理由は、よく判らないが、角部でのガス-液表面張力の関係から角部に吸収液が集中することや吸収管は垂直に設置されているが、若干は傾いており液が流下する間に偏よって流れ角部でせき止められて集中することが考えられる。これに対して、円管ではこのような角部がないため均一に流下する。この角部への液集中は六角部では認められなかったことから、角の角度によるものと考えられ90°では液は集中し、120°では集中はないと思われる。従って、このような形状を示す構造体としては、六角管以上の多角管、円管及び平行板が好ましいことが判る。

【0032】実験例3

実際の大容量ガスを処理するガス吸収装置に平行板状の構造体の充填物を適用する場合、多数の平行板を構造体として支えるために、板と板の間にスペーサを挿入する。このスペーサと平行板とは後述する図2に示すように90°以下の角度をなして交差するのでスペーサ間の間隔をある程度以上広くして、角部への吸収液の集中による影響を避けなければならない。平行板状構造体の形状の最適性を調べるため、平行板とスペーサで区切られる矩形の短辺と長辺の比を変化させて、CO₂ 吸収試験を行なった。

【0033】吸収装置構成は図1と同一であるが、吸収管は外形10cm ϕ ×100cm高さの大きさとし、吸収液はスプレーノズルを吸収管に充填した平行板状構造物の上部に設けて分散した。ガス量は42m³ N/hで液ガス比L/G2.0リットル/m³ hとした。

【0034】この試験では充填物のガス通過圧力損失を調べるため、吸収塔出入口部に差圧計を設けた。表3に試験結果を示す。

【0035】

【表3】

表 3

実験 番号	形 状		CO ₂ 濃度		吸収率 (%)	圧力損失 (mmH ₂ O)
	スペーサ間隔 (mm)	板間隔 (mm)	入 口	出 口		
H-1	10	10	14.5	11.6	20.0	5.0
I-1	20	10	14.5	9.4	35.2	4.1
J-1	30	10	14.4	8.3	42.4	3.8
K-1	40	10	14.4	7.9	45.1	3.0
L-1	50	10	14.5	8.0	44.8	2.8
M-1	70	10	14.5	8.4	42.1	2.6
N-1	100	10	14.5	8.6	40.7	2.6

20

【0036】以上から、スペーサ間隔10mm（形状正方形）の場合がCO₂吸収率最少で、該間隔が大きくなるに従って増加し、40mm付近で最高値を示し、それ以上の比ではやゝ減少する傾があった。これは正方形の場合、すなわち平行板間隔とスペーサ間隔の比が1の場合は充填物である平行板状構造体の単位断面積当りの全浸辺長が一番大きい角部の数も多く、この部分への吸収液の集中によって、管状構造体の内部のガスと接触する面が部分的に吸収液の流下しない状態を示し全体としてCO₂吸収率の低下を示したものと考えられ実験2の結果を示す。さらにスペーサ間隔が大きくなるに従って該全浸辺長は減少するが、角部の数もそれによって減少するため、管状構造体のガス接触面がガス-液接触面として有効に働く部分が急増し、その結果全体としてCO₂吸収率の増加を示す。しかし、平行板間隔とスペーサ間隔との比が4～5を最高のCO₂吸収率として、それ以上の比となるとCO₂吸収率はやゝ低下してくる。これは、これ以上のスペーサ間隔では平行板状構造体のガス接触面の吸収液による濡れ率がほぼ一定を示すのに対して、一方のガス接触面が暫減してくるため全体として、有効なガス-液接触面が減少することによって考えられる。

【0037】一方、充填層の圧力損失は充填物のガス接触面に比例する。これは正方形を最高にしてスペーサ間隔比が大きくなるに従って減少する結果を示している。

【0038】以上のCO₂吸収率と圧力損失との関係から、スペーサを有する平行板状の構造体としては、前記間隔比が3以上がよく、望ましくは4～7程度が最適と云える。

【0039】以上は図2（a）に示す矩形の例で実施したが、これに限定されず、例えば図2（b）～（d）に示すような各種形状でガス平行流を形成する形状ならば何れでもよい。

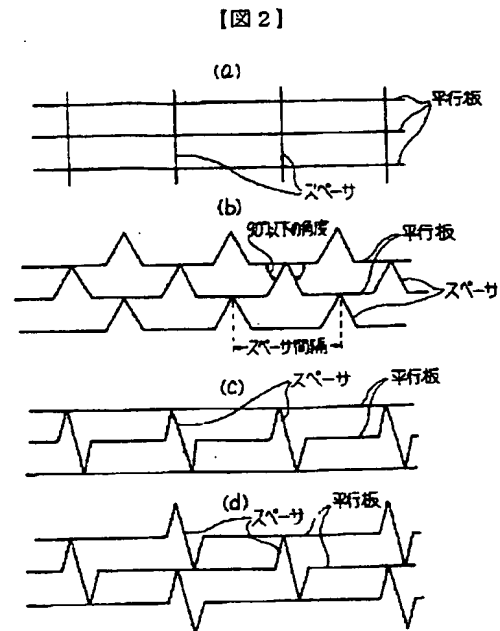
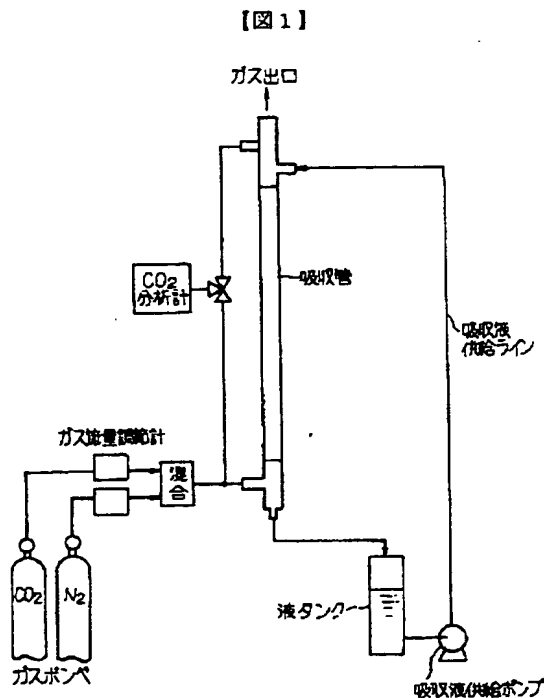
【0040】

【発明の効果】本発明によれば、気液接触面上の吸収液が全面にわたって均一に分布して流下するので、気液接触面積を大きくとることができ、気液接触効率を大巾に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明気液接触装置の効果を示すための試験装置の説明図。

【図2】本発明気液接触装置に使用する平行板状充填物の各種形状の説明図。



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵
// B 0 1 J 19/00

識別記号 庁内整理番号
Z A B A 9151-4G

F I

技術表示箇所

- (72)発明者 須田 泰一朗
大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
関西電力株式会社内
- (72)発明者 北村 耕一
大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
関西電力株式会社内
- (72)発明者 神野 幸弘
大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
関西電力株式会社内
- (72)発明者 三村 富雄
大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
関西電力株式会社内

- (72)発明者 下條 繁
大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
関西電力株式会社内
- (72)発明者 光岡 薫明
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内
- (72)発明者 瀬戸 徹
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内
- (72)発明者 唐崎 睦範
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三
菱重工業株式会社内
- (72)発明者 飯島 正樹
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三
菱重工業株式会社内